

**Uso de *Aphanothece microscopica* Nägeli na biorremocão de cromo de efluentes de curtume****Use of *Aphanothece microscopica* Nägeli in the chromium bioremoval from tannery wastewater**

Recebimento dos originais: 03/07/2018

Aceitação para publicação: 05/09/2018

**Gustavo Holz Brächer**

Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Maria

Instituição: Universidade Federal de Santa Maria

Endereço: Avenida Roraima, 1000 - Camobi, Santa Maria – RS, Brasil

E-mail: gustavohbracher@gmail.com

**Thais Magalhães Possa**

Engenheira Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Pelotas

Instituição: Universidade Federal de Pelotas

Endereço: Rua Gomes Carneiro, 1 - Centro, Pelotas – RS, Brasil

E-mail: thaispossa03@gmail.com

**Adriana Gonçalves da Silva-Manetti**

Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio Grande

Instituição: Universidade Federal de Pelotas

Endereço: Rua Gomes Carneiro, 1 - Centro, Pelotas – RS, Brasil

E-mail: adriana.manetti@ufpel.tche.br

**RESUMO**

A indústria do couro possui grande importância para a economia do Brasil, o segundo maior produtor de couro no mundo. A produção de couro no País é predominantemente realizada através da utilização de cromo no processamento, gerando ao fim do processo efluentes que podem conter elevadas concentrações de cromo. Em consequência disto, o tratamento ineficaz e o lançamento indevido destes efluentes em cursos d'água podem representar riscos à natureza como também à saúde humana. Visto que cianobactérias possuem a capacidade de adsorver metais pesados em sua superfície, o presente trabalho teve por objetivo avaliar o uso de *Aphanothece microscopica* Nägeli na biorremocão de cromo presente em efluentes de curtumes. Para isso, foi realizada a caracterização do efluente oriundo de um curtume e, então, aplicação de 200 mg·L<sup>-1</sup> de inóculo de *Aphanothece microscopica* Nägeli, retirado na fase exponencial de crescimento do cultivo em meio padrão BG11, em um biorreator, contendo 3 L de efluente previamente autoclavado e com pH ajustado a 7,6, sob as condições de temperatura de 25°C, aeração contínua, ausência de luminosidade e tempo de detenção hidráulica de 36 h. Após análise do efluente tratado, observou-se elevada eficiência na remoção de cromo do efluente (99,8%), assim como elevadas eficiências de remoção de matéria orgânica, nutrientes e ferro. Com isso, foi evidenciada a possibilidade de utilização de *Aphanothece microscopica* Nägeli para biorremocão de metais presentes em efluentes de curtumes.

**Palavras-chave:** Cianobactéria; Biorremocão de cromo; Efluentes de curtumes.

**ABSTRACT**

The leather industry has a great importance in Brazil's economy, which is the second largest leather producer in the world. The Brazil's leather production is predominantly performed by the use of chromium in the process, generating at the end of the process wastewater may contain high concentrations of chromium. As a consequence, the ineffective treatment and the improper discharge of these wastewaters into watercourses can represent risks to nature as well as to human health. Since cyanobacteria have the ability to absorb heavy metals in its surface, this study aimed to evaluate the use of *Aphanothece microscopica* Nägeli in the bioremoval of chromium present in tannery wastewater. In order to achieve this objective, it was performed the characterization of the wastewater coming from a tannery, which was followed by application of  $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  of *Aphanothece microscopica* Nägeli inoculum, collected during exponential phase culture growth in standard medium BG11, inside a bioreactor containing 3 L of previously autoclaved wastewater with pH adjusted to 7.6, under conditions of temperature of  $25^{\circ}\text{C}$ , continuous aeration, absence of light and hydraulic detention time of 36 h. After analysis of treated effluent, it was observed high removal efficiency of chromium from the wastewater (99.8%) and high removal efficiencies of organic matter, nutrients and iron. Thus, it was demonstrated the possibility of using *Aphanothece microscopica* Nägeli in the bioremoval of metals presents in tannery wastewaters.

**Keywords:** Cyanobacteria; Chromium bioremoval; Tannery wastewater.

**1 INTRODUÇÃO**

A indústria do couro possui grande importância para a economia no Brasil. Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO, 2012), o Brasil é o segundo país que mais produz couro no mundo, produzindo cerca de 40,3 milhões de peles por ano, o que representa 12,9% da produção mundial. As atividades no setor de processamento do couro geram, no País, cerca de 50 mil empregos e representam 1% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro (FIGUEIREDO et al., 2010).

Apesar dos benefícios econômicos, o processo convencional de beneficiamento do couro é caracterizado pela geração de elevados volumes de efluente, devido à larga utilização de água, produtos químicos e geração de resíduos (JRC-EC, 2009). Os efluentes gerados no processamento do couro normalmente apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes, além da presença de produtos químicos tóxicos, como o sulfato e o cromo (IUE-IULTCS, 2008). O cromo presente em efluentes de curtumes é originado da etapa de curtimento, etapa do processo de beneficiamento onde o couro passa por uma solução contendo cromo com o objetivo de tornar o couro um material estável e imputrescível. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2014), cerca de 96% de toda a produção de couro no Brasil é realizada através da utilização de cromo, o uso predominante deste ocorre devido ao menor tempo de curtimento apresentado em comparação com os demais agentes utilizados e à qualidade concedida ao couro (PACHECO, 2005).

Quando lançado indevidamente em cursos d'água, o cromo pode trazer riscos ao ecossistema, devido a sua assimilação pela biomassa fitoplancônica e consequente inserção nos demais níveis tróficos do ecossistema, podendo afetar as taxas de reprodução e a sobrevivência de organismos aquáticos (MASUTTI, 2004). A presença de cromo no ambiente também pode representar riscos à saúde humana, principalmente pela possibilidade de transformação do cromo trivalente, forma utilizada no processo de curtimento, para a sua forma hexavalente, uma vez que o cromo hexavalente é extremamente tóxico e suspeito carcinogênico, pois entra facilmente na célula biológica, possivelmente pela semelhança estrutural com o íon sulfato, podendo oxidar as bases de DNA e RNA no interior da célula (BAIRD & CANN, 2011). Em consequência disto, torna-se indispensável o emprego de um tratamento eficaz na remoção de cromo dos efluentes de curtume.

Neste contexto, a aplicação de cianobactérias no tratamento de efluentes destaca-se pelo fato de que, além de se demonstrarem capazes de remover matéria orgânica e nutrientes em uma única etapa (ORTIZ et al., 1997; XING et al., 2000; QUEIROZ et al., 2007), as cianobactéria possuem em sua superfície cargas negativas e, com isso, afinidade por íons de metais pesados que normalmente possuem cargas positivas, adsorvendo estes em sua superfície, podendo, assim, serem utilizadas para remoção de metais pesados contidos em efluentes (LOURENÇO, 2006).

*Aphanothece microscopica* Nägeli é uma cianobactéria de ocorrência no estuário da Lagoa dos Patos, no estado do Rio Grande do Sul, que vem demonstrando potencial de aplicação no tratamento e reuso de efluentes do setor agroindustrial, principalmente, devido a sua capacidade de remover nutrientes e matéria orgânica proveniente destes (BASTOS et al., 1999; BASTOS et al., 2004; SILVA et al., 2005; SILVA-MANETTI, 2008; SILVA-MANETTI, 2012). Entretanto, há uma carência de estudos que avaliem sua aplicabilidade no tratamento de efluentes oriundos de curtumes bem como sua capacidade de remover metais pesados de efluentes.

Em face disto, o presente trabalho teve como objetivo verificar o uso de *Aphanothece microscopica* Nägeli na biorremoção de cromo de efluentes de curtume, assim como analisar o potencial de sua aplicação no tratamento deste tipo de efluente.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **Preparação do Inóculo**

As culturas da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli foram propagadas e mantidas em meio padrão BG11 conforme metodologia de Ripka et al. (1979) (Tabela 1), em câmara de cultivo, sob luminosidade de 2 klux, temperatura de 25°C, fotoperíodo de 12 h e aeração constante, conforme indicado por Bastos et al. (1999).

Tabela 1 – Composição do meio padrão BG11.

Componentes	Concentração (g·L <sup>-1</sup> )
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O	0,04
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,075
Na <sub>2</sub> EDTA	0,001
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	2,86
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	1,81
ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,222
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,39
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,079
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0,04
Ácido cítrico	0,006
Citrato férrico e amônio	0,006
NaNO <sub>3</sub>	15
pH	7,4 – 7,6

Fonte: Adaptado de Ripka et al. (1979).

### Obtenção do Efluente

O estudo foi realizado a partir do efluente coletado do tanque de equalização da empresa Curtume Bracher Ltda., a qual está localizada no município de São Lourenço do Sul, no estado do Rio Grande do Sul. As coletas das amostras foram realizadas entre o mês de fevereiro à junho de 2015 e transportadas em garrafas de polietileno até o Laboratório de Drenagem e Águas Residuárias da Universidade Federal de Pelotas.

### Caracterização do Efluente

O efluente da indústria de processamento de couro foi caracterizado quanto aos parâmetros de cromo, DBO<sub>5</sub>, DQO, ferro, fósforo total e nitrogênio total. Todas as análises foram executadas de acordo com a metodologia apresentada no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

### Determinação do Tempo de Detenção Hidráulica

O tempo de detenção hidráulica do efluente no biorreator foi obtido através da construção da curva de cinética de crescimento de *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente de curtume, sob

as mesmas condições de cultivo utilizadas nos experimentos. Para construção da curva, alíquotas de 25 ml foram retiradas do cultivo de 4 em 4h, filtradas em membrana filtrante de 0,45 µm e secas a 60°C até obtenção de peso constante, obtendo-se a concentração de biomassa no determinado período de tempo.

### **Realização dos Experimentos**

Os experimentos foram realizados em um biorreator de mistura completa, onde aproximadamente 200 mg·L<sup>-1</sup> de inóculo de *Aphanthece microscopica* Nägeli, retirados na fase exponencial de crescimento em meio padrão BG11, foram adicionados a 3 L de efluente bruto, previamente autoclavado e com pH ajustado a 7,6, sob ausência de luminosidade, temperatura de 25°C e aeração contínua, em um tempo de detenção hidráulica de 36 h.

O biorreator utilizado para os experimentos constituiu-se de uma extensão cilíndrica de PVC com dimensões de 80 cm de altura e 10 cm de diâmetro, possuindo entradas de ar na sua porção inferior para promover a aeração e agitação do meio.

### **Análise de Biorremoção de Cromo do Efluente**

Para análise da biorremoção de cromo do efluente de curtume por *Aphanthece microscopica* Nägeli, foi realizada análise do efluente tratado e, então cálculo da eficiência de remoção de cromo através da Equação 1, bem como de DQO, ferro, fósforo total e nitrogênio total.

$$E = \left(1 - \frac{C_B}{C_A}\right) \cdot 100 \quad \text{Equação 1.}$$

Onde:

C<sub>A</sub> = Concentração do constituinte no efluente do tanque de equalização;

C<sub>B</sub> = Concentração do constituinte após o tratamento.

## **3 RESULTADOS**

### **Caracterização do Efluente**

Os valores médios de concentração de cromo, DBO5, DQO, ferro, fósforo total e nitrogênio total, assim como seus respectivos coeficientes de variação, podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações médias e coeficientes de variação dos constituintes do efluente bruto.

<b>Parâmetros</b>	<b>Concentrações</b>	<b>C.V.**</b>
	<b>Médias*</b>	<b>(%)</b>
Cromo Total	19,88	41,50
DQO	7727,00	28,94
DBO5	2512,00	35,85
Ferro Total	4,76	56,54
Fósforo Total	9,93	36,18
Nitrogênio Total	1833,00	49,27
pH	7,88	3,45
Relação C/N	5,27	40,38

\*As concentrações médias estão expressas em  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , exceto o pH; \*\*C.V.: Coeficiente de Variação.

Dentre os parâmetros analisados, foram verificadas elevadas concentrações de cromo no efluente, sendo que a concentração média registrada foi cerca de 40 vezes superior à concentração exigida pela Resolução nº 128/2006 do Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul (CONSEMA-RS) para despejo de efluentes.

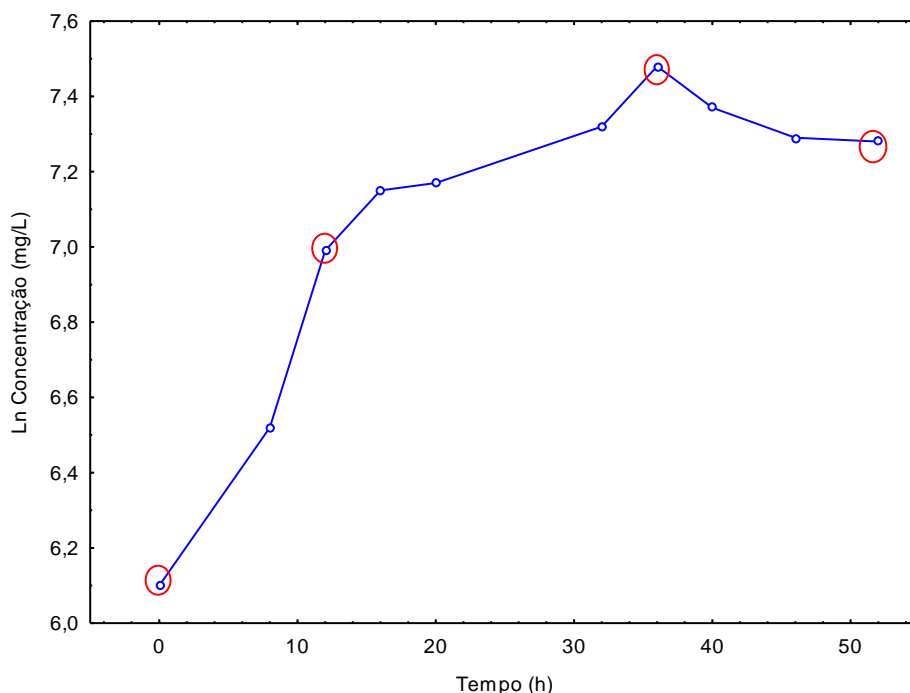
O valor médio de pH registrado esteve de acordo com a faixa ótima para o crescimento destes micro-organismos, que varia de 7 a 10 (VALIENTE & LEGANES, 1989). Já a relação C/N média obtida esteve próxima, porém inferior, a faixa recomendada por Pearson (1990) para o desenvolvimento da cianobactéria, que varia de 10 a 20.

Os elevados coeficientes de variação observados são consequência, principalmente, da variação da constituição do efluente de acordo com as operações realizadas nos dias de coleta bem como a quantidade de matéria-prima processada (US-EPA, 1974).

### **Determinação do Tempo de Detenção Hidráulica**

Na Figura 1, é possível observar a curva de crescimento de *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente de curtume.

Figura 1 – Curva de crescimento de *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente de curtume.



Ao analisar a curva de crescimento de *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente de curtume, foi possível observar que a cianobactéria não apresentou fase de adaptação ao efluente, iniciando o período de cultivo já na fase exponencial de crescimento, fase esta que durou até o período de 36 h após o início de cultivo, visto que, após este período, foi iniciada uma fase estacionária de crescimento. Tendo em vista que a fase exponencial de crescimento é a fase na qual haverá maior consumo de matéria orgânica e nutrientes do meio de cultivo, determinou-se que o tempo de detenção hidráulica do efluente no biorreator deveria ser igual ao período do início do cultivo ao fim da fase exponencial, portanto o tempo de detenção hidráulica obtido foi de 36 h.

### Análise de Biorremoção de Cromo do Efluente

A Tabela 3 apresenta a concentração média dos parâmetros avaliados e as respectivas eficiências de remoção após o tratamento do efluente com *Aphanothece microscopica* Nägeli.

Tabela 3 – Concentração média dos parâmetros avaliados e eficiência de remoção após tratamento do efluente com *Aphanothece microscopica* Nägeli

Parâmetros	Concentrações Médias (mg·L <sup>-1</sup> )	
	1)	E* (%)
Cromo Total	0,03	99,8
DQO	2139,00	72,3
Ferro Total	0,14	97,1
Fósforo Total	0,53	94,7
Nitrogênio		
Total	882,00	51,9

\*E: Eficiência de Remoção.

Através dos dados registrados na Tabela 3, verifica-se elevada eficiência de remoção de DQO do efluente (72,3%), fato o qual indica a capacidade de *Aphanothece microscopica* Nägeli remover consideráveis concentrações de matéria orgânica do efluente, demonstrando a habilidade da cianobactéria crescer em metabolismo heterotrófico assimilando compostos orgânicos na ausência de luminosidade.

Além de matéria orgânica, *Aphanothece microscopica* Nägeli também foi capaz de remover elevadas concentrações de nutrientes contidos no efluente, isto ficou demonstrado através das eficiências de remoção obtidas para os parâmetros de fósforo total (94,7%) e nitrogênio total (51,9%). A concentração de fósforo total após o tratamento, assim como sua eficiência de remoção, 0,53 mg·L<sup>-1</sup> e 94,7% (Tabela 3) respectivamente, estão de acordo com o exigido pela Resolução nº 355/2017 do CONSEMA-RS. No entanto, parte da remoção de fósforo total pode ser atribuída à sua precipitação durante o tratamento (Sylvestre et al., 1996; Rose & Dunn, 2013).

As elevadas eficiências de remoção de cromo total e ferro total detectadas, 99,8% e 97,1% respectivamente (Tabela 3), revelam que *Aphanothece microscopica* Nägeli foi capaz de biorremover elevadas concentrações de metais do efluente em estudo. Evidenciando o fato destes micro-organismos apresentarem cargas negativas na sua parede celular, fazendo com que os íons de metais, que apresentam cargas positivas, se liguem em sua superfície. Tanto a concentração de cromo total como a de ferro total presente no efluente após o tratamento com *Aphanothece microscopica* Nägeli (Tabela 3) ficaram de acordo com as concentrações máximas permitidas pela Resolução nº 355/2017 do CONSEMA-RS para despejo de efluentes, que são de 0,5 e 10 mg·L<sup>-1</sup>, respectivamente.



#### 4 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, foi possível concluir que o uso de *Aphanothece microscopica* Nägeli se demonstrou eficaz na biorremediação de cromo presente no efluente de curtume, como também na biorremediação de ferro, sendo registradas eficiências de remoção de 99,8% de cromo total e 97,1% de ferro total.

Além da eficácia na biorremediação de metais, também foram observadas importantes eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes do efluente. Com isso ficou evidenciado o potencial de aplicação de *Aphanothece microscopica* Nägeli no tratamento de efluentes de curtumes, uma vez que seu uso poderá permitir a remoção de metais, matéria orgânica e nutrientes destes efluentes, em uma única etapa de tratamento.

#### REFERÊNCIAS

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 2012.

BAIRD, C., CANN, M. **Química Ambiental**. 4º Edição. Porto Alegre, Bookman, 2011.

BASTOS, R.G.; BENERI, R.L.; PADILHA, M.E.S. **Avaliação do cultivo da *Aphanothece microscopica* Nägeli no efluente da parboilização do arroz sob diferentes condições de luminosidade**. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 1999.

BASTOS, R. G.; QUEIROZ, M. I.; ALMEIDA, T. L.; BENERI, R. L.; ALMEIDA, R. V.; PADILHA, M. Remoção de nitrogênio e matéria orgânica do efluente da parboilização do arroz por *Aphanothece microscopica* Nägeli na ausência de luminosidade. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.9, n.2, p.112-116, 2004.

CONSEMA-RS - Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul. **Resolução CONSEMA nº 355/2017**. Porto Alegre. 7p. 2017.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Statistics Division**. Acessado em 03 fev. 2015. Online. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/download/Q/QL/E>

FIGUEIREDO, J. A. S.; PRODANOV, C.C.; DAROIT, D. Impacts of the globalized economy on the environment: the tanning industry in the Vale do Rio dos Sinos. **Brazilian Journal of Biology**, v.70, n.4, p.1231-1243, 2010.

JRC-EC. Joint Research Centre – European Commission. **Draft reference document on best available techniques in the tanning of hides and skins**. Sevilla, 2009.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE Indicadores: estatística da produção pecuária**. Brasil, 2014.

IUE-IULTCS. International Union of Environmental - International Union of Leather Technologists and Chemists Societies. **IUE document on recent developments in cleaner production and environment protection in world leather sector**. 2008. Acessado em 03 fev 2015. Online. Disponível em: <http://www.iultcs.org/environment.asp>

LOURENÇO, S. O. **Cultivo de microalgas marinhas: princípios e aplicações**. RiMa, São Carlos, 2006.

MASUTTI, M. B. **Distribuição e efeitos de cromo e cobre em ecossistemas aquáticos: uma análise laboratorial e in situ**. Universidade Federal de São Paulo, São Carlos, 2004.

ORTIZ, C.P; STEYER, J.P; BORIES, A. Carbon and nitrogen removal from wastewater by *Candida utilis*: kinetic aspects and mathematical modeling. **Process Biochemistry**, v. 32, n. 3, p. 179–189, 1997.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes – Série P+L**. CETESB, São Paulo, 2005. 76 p. Disponível em:< <http://www.cetesb.sp.gov.br>>.

QUEIROZ, M. I.; JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L. Q.; BASTOS, R. G.; GOLDBECK, R. The kinetics of the removal of nitrogen and organic matter from parboiled rice effluent by cyanobacteria in a stirred batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 11, p. 2163-2169, 2007.

RIPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, London, v.111, p.1-61, 1979.

ROSE, P.; DUNN, K. A high rate ponding unit operation linking treatment of tannery effluent and *Arthrospira* (*Spirulina*) biomass production.1: Process development. **Biomass and Bioenergy**, v.51, p.183-188, 2013.

SILVA, E. B.; ISOLDI, L. A.; QUEIROZ, M. I.; KOETZ, P. R.; PIERDAS, S. R. N. Remoção de nutrientes em águas residuárias da indústria de conservas utilizando *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Vetor**, Rio Grande, v.15, n.1, p.19-23, 2005

SILVA-MANETTI, A. G. **Avaliação do potencial de reuso da água industrial oriunda de uma indústria processadora de pescado utilizando *Aphanothece microscopica* Nägeli**. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.

SILVA-MANETTI, A. G. **Produção de Carboidratos a Partir do Efluente de Laticínios Tratado por Cianobactéria**. Fundação Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2012.

SYLVESTRE, S.; LESSARD, P.; DE LA NOÛE, J. Performance d'un photobioréacteur utilisant la cyanobactérie *Phormidium bohneri* pour l'enlèvement de l'azote et du phosphore. **Environment Technology**. v. 17, n. 7, p. 697-706, 1996.

US-EPA – U. S. Environmental Protection Agency. **Development document for effluent liitations guidelines and new source performance Standards for the leather tanning and finishing**. Washington, 1974.

VALIENTE, E. F.; LEGANES, F. Regulatory effect of pH and incident irradiance on the levels of nitrogenase activity in the cyanobacterium *Nostoc* UAM 205. **Journal of plant physiology**, v. 135, n. 5, p. 623-627, 1989.

XING, X. H.; JUN, B. H.; YANAGIDA, M.; TANJI, Y.; UNNO, H. Effect of C/N values on microbial simultaneous removal of carbonaceous and nitrogenous substances in wastewater by single

continuous-flow fluidized-bed bioreactor containing porous carrier particles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 5, n. 1, p. 29–37, 2000.